Structure et transformations en solution aqueuse – Chapitre 5

Diagrammes potentiel-pH – TD

Exercice 1 : Question de cours

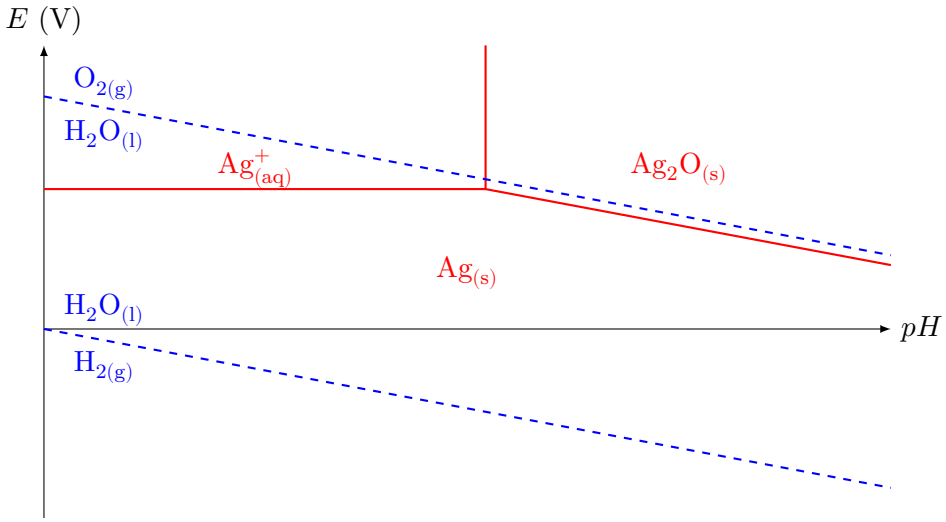
On rappelle les potentiels standards des couples de l'eau : $E^\circ_{O_2/H_2O} = 1{,}23\,\text{V}$ et $E^\circ_{H^+/H_2} = 0\,\text{V}$.

1. Déterminer l'équation des frontières du diagramme E-pH de l'eau pour une concentration de tracé $C_t = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une pression de tracé $P_t = 1\,\text{bar}$.

2. Tracer le diagramme E-pH de l'eau.

Exercice 2 : Diagramme potentiel-pH de l'argent

On représente ci-dessous le diagramme E-pH de l'argent, en tenant compte des espèces $Ag_{(s)}$, $Ag_2O_{(s)}$ et $Ag^+_{(aq)}$. Il a été établi à la concentration de tracé $C_t = 10^{-1}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On superpose à celui-ci le diagramme E-pH de l'eau (en tirets).



On donne le potentiel standard $E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0{,}80\,\text{V}$.

1. Déterminer l'équation de la frontière relative au couple $Ag^+_{(aq)}/Ag_{(s)}$.

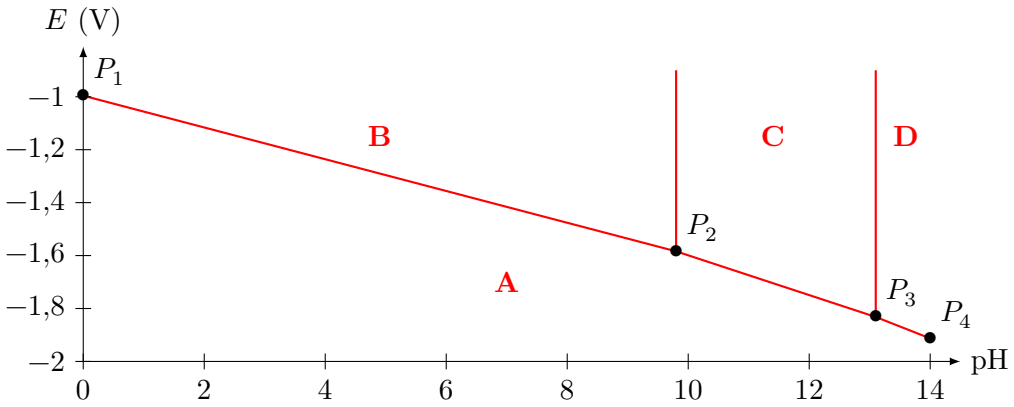
2. Déterminer la pente de la frontière relative au couple $Ag_2O_{(s)}/Ag_{(s)}$.

3. Qu'observe-t-on si on augmente fortement le pH d'une solution d'ions argent $Ag^+_{(aq)}$? Écrire l'équation de la réaction correspondante.

4. Déterminer si l'argent métallique est stable dans l'eau, puis dans l'air.

Exercice 3 : Diagramme potentiel-pH du silicium

On fournit ci-dessous le diagramme E-pH du silicium à une température de 298 K, où les espèces présentes sont : $Si_{(s)}$, $H_4SiO_{4(aq)}$, $H_3SiO^-_{4(aq)}$ et $H_2SiO^{2-}_{4(aq)}$.



Le potentiel standard du couple H_4SiO_4/Si est $E^\circ_{H_4SiO_4/Si} = -0{,}951\,V$.

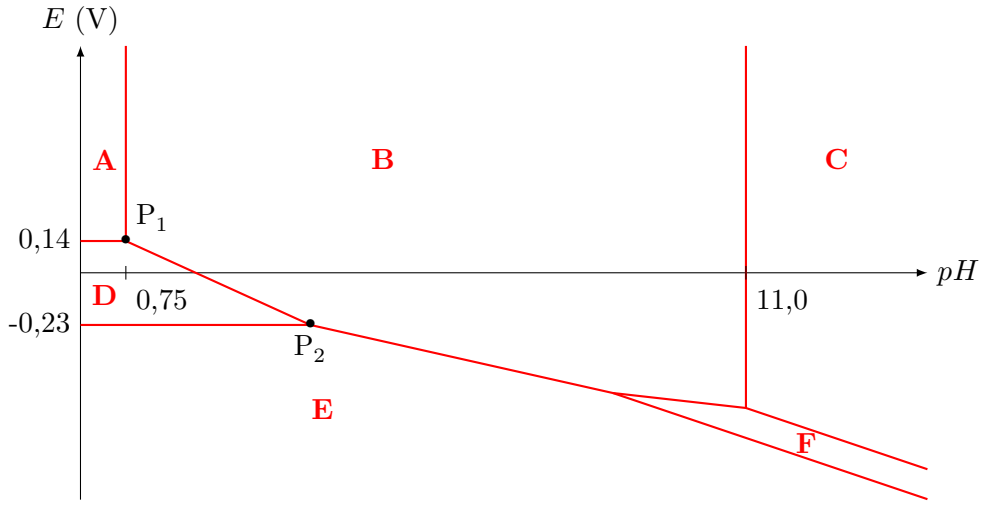
On donne les coordonnées des différents points :

- P_1 (0,0; − 0,996 V)
- P_2 (9,8; − 1,584 V)
- P_3 (13,1; − 1,832 V)
- P_4 (14,0; − 1,913 V)

1. Identifier les domaines de prédominance ou d'existence des quatre espèces sur le diagramme.
2. Déterminer l'équation du segment $[P_1P_2]$ en fonction du pH et de la concentration en espèces dissoutes C_t.
3. En déduire la concentration en espèces dissoutes C_t de ce diagramme.
4. Déterminer les pK_a des deux couples acido-basiques étudiés.

Exercice 4 : Diagramme potentiel-pH de l'étain

Un diagramme E-pH de l'étain est donné ci-dessous. Les espèces prises en compte sont : $Sn_{(s)}$, $SnO_{2(s)}$, $HSnO^-_{2(aq)}$, $SnO^{2-}_{3(aq)}$, $Sn^{2+}_{(aq)}$ et $Sn^{4+}_{(aq)}$. Le tracé a été réalisé avec une concentration en espèces dissoutes $C_t = 10^{-3}\,mol\cdot L^{-1}$.

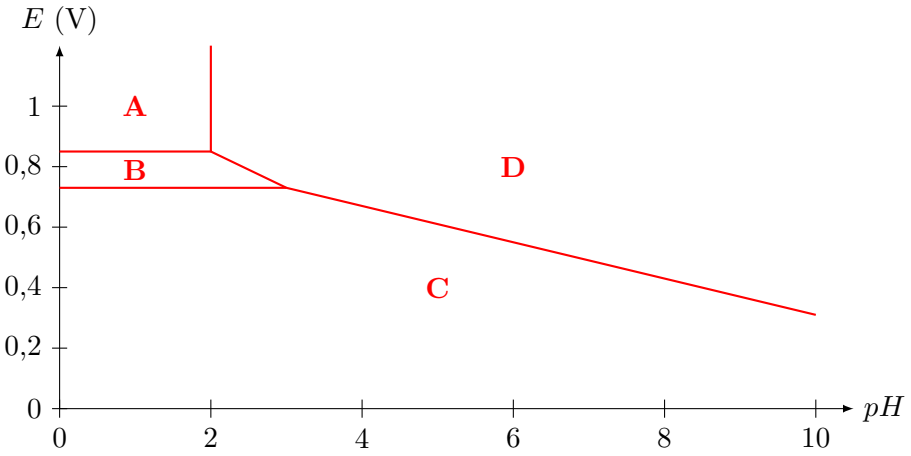


1. Attribuer à chaque espèce de l'étain son domaine sur le diagramme.
2. Déterminer la valeur du potentiel standard du couple $Sn^{4+}_{(aq)}/Sn^{2+}_{(aq)}$ à l'aide du diagramme.
3. Déterminer l'équation du segment P_1P_2.
4. Déterminer la valeur du pH au point P_2.
5. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu au-delà du point P_2.
6. Exprimer la constante d'acidité K_a du couple acido-basique $SnO_{2(s)}/SnO^{2-}_{3(aq)}$, définie avec un seul proton échangé.

7. En déduire la valeur du pK_a du couple $SnO_{2(s)}/SnO_{3(aq)}^{2-}$ à l'aide du diagramme.

Exercice 5 : Diagramme potentiel-pH du mercure

Un diagramme potentiel-pH du mercure à 25°C est représenté ci-dessous, où les espèces considérées sont $Hg_{(l)}$, $HgO_{(s)}$, $Hg_{(aq)}^{2+}$ et $Hg_{2(aq)}^{2+}$. Les frontières entre les espèces en solution correspondent à l'égalité de leurs concentrations respectives en élément mercure, avec une concentration totale en élément mercure $C_{tot} = 0{,}01\,mol \cdot L^{-1}$.



Les coordonnées $(pH; E)$ du point commun aux domaines **A**, **B** et **D** sont $(2{,}00; 0{,}85)$, et celles du point commun aux domaines **B**, **C** et **D** sont $(3{,}00; 0{,}73)$.

1. Indiquer à quelle espèce correspond chaque domaine en justifiant la réponse.

2. À l'aide du diagramme, déterminer le potentiel standard du couple Hg^{2+}/Hg_2^{2+}.

3. À l'aide du diagramme, déterminer le potentiel standard du couple Hg_2^{2+}/Hg.

4. À l'aide du diagramme, déterminer la constante d'équilibre de la réaction suivante :

$$Hg_{(aq)}^{2+} + H_2O_{(l)} = HgO_{(s)} + 2\,H_{(aq)}^{+}.$$